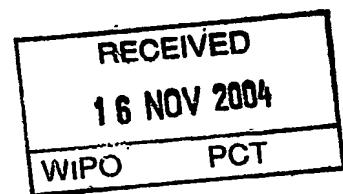


# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP04/11215



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 51 802.9  
Anmeldetag: 06. November 2003  
Anmelder/Inhaber: Consortium für elektrochemische Industrie GmbH,  
81379 München/DE  
Bezeichnung:  $\alpha$ -Alkoxysilane sowie ihre Anwendung in  
alkoxysilanterminierten Prepolymeren  
IPC: C 07 F, C 08 G, C 08 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 17. August 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Hoß

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN

**$\alpha$ -Alkoxysilane sowie ihre Anwendung in alkoxysilanterminierten  
Prepolymeren**

Die Erfindung betrifft aminomethylfunktionelle Alkoxysilane,  
5 aus diesen Silanen hergestellte Prepolymere sowie Massen  
enthaltend diese Prepolymere.

Prepolymersysteme, die über reaktive Alkoxsilylgruppen ver-  
fügen, sind seit langem bekannt und werden vielfach zur Her-  
10stellung von elastischen Dicht- und Klebstoffen im Industrie-  
und Baubereich verwendet. In Gegenwart von Luftfeuchtigkeit und  
geeigneten Katalysatoren sind diese alkoxysilanterminierten  
Prepolymere bereits bei Raumtemperatur in der Lage, unter  
Abspaltung der Alkoxygruppen und Ausbildung einer Si-O-Si-  
15Bindung miteinander zu kondensieren. Somit lassen sich diese  
Prepolymere u.a. als einkomponentige Systeme verwenden, welche  
den Vorteil einer einfachen Handhabung besitzen, da keine  
zweite Komponente zudosiert und eingemischt werden muß.  
  
20Ein weiterer Vorteil von alkoxysilanterminierten Prepolymeren  
besteht in der Tatsache, daß bei der Härtung weder Säuren noch  
Oxime oder Amine freigesetzt werden. Anders als bei Kleb- oder  
Dichtstoffen auf Isocyanatbasis entsteht auch kein CO<sub>2</sub>, das als  
gasförmige Komponente zu einer Blasenbildung führen kann.  
25Anders als isocyanatbasierte Systeme sind alkoxysilanter-  
minierte Prepolymermischungen auch toxikologisch in jedem Falle  
unbedenklich. Je nach Gehalt an Alkoxysilangruppen und deren  
Aufbau bilden sich bei der Härtung dieses Prepolymertyps  
hauptsächlich langkettige Polymere (Thermoplaste), relativ  
30weitmaschige dreidimensionale Netzwerke (Elastomere) oder aber  
hochvernetzte Systeme (Duroplaste).

Alkoxysilanfunktionelle Prepolymere können aus unterschied-  
lichen Bausteinen aufgebaut sein. Sie besitzen üblicherweise  
35ein organisches Rückgrat, d.h. sie sind beispielsweise aus  
Polyurethanen, Polyethern, Polyestern, Polyacrylaten,  
Polyvinylestern, Ethylen-Olefincopolymeren, Styrol-Butadien-

copolymeren oder Polyolefinen aufgebaut, beschrieben u.a. US 6,207,766 und US 3,971,751. Daneben sind aber auch Systeme weit verbreitet, deren Rückgrat ganz oder zumindest zum Teil aus Organosiloxanen besteht, beschrieben u.a. in US 5,254,657.

5

Von zentraler Bedeutung bei der Prepolymerherstellung sind jedoch die monomeren Alkoxysilane, über die das Prepolymer mit den erforderlichen Alkoxysilanfunktionen ausgestattet wird.

Dabei können prinzipiell die unterschiedlichsten Silane und

10 Kupplungsreaktionen zum Einsatz kommen, z.B. eine Addition von Si-H-funktionellen Alkoxysilanen an ungesättigte Prepolymere oder eine Copolymerisation von ungesättigten Organosilanen mit anderen ungesättigten Monomeren.

15 Bei einem anderen Verfahren werden alkoxysilantermierte Prepolymere durch Umsatz von OH-funktionellen Prepolymeren mit isocyanatfunktionellen Alkoxysilanen hergestellt. Derartige Systeme sind beispielsweise in US 5,068,304 beschrieben. Die resultierenden Prepolymere zeichnen sich oftmals durch  
20 besonders positive Eigenschaften aus, z.B. durch eine sehr gute Mechanik der ausgehärteten Massen. Nachteilig ist jedoch die aufwendige und kostenintensive Herstellung der isocyanatfunktionellen Silane sowie die Tatsache, daß diese Silane toxikologisch äußerst bedenklich sind.

Günstiger ist hier oftmals ein Herstellungsverfahren für alkoxysilantermierte Prepolymere, bei dem von Polyolen, z.B. von Polyether- oder Polyesterpolyolen, ausgegangen wird. Diese reagieren in einem ersten Reaktionsschritt mit einem Überschuß eines Di- oder Polyisocyanates. Anschließend werden die dabei erhaltenen isocyanatterminierten Prepolymere mit einem aminofunktionellen Alkoxysilan zu dem gewünschten alkoxysilantermierten Prepolymer umgesetzt. Derartige Systeme sind beispielsweise in EP 1 256 595, EP 1 245 601 beschrieben.

35 Vorteile dieses Systems sind zum einen die besonders positiven Eigenschaften der resultierenden Prepolymere, z.B. die sehr gute Reißfestigkeit der ausgehärteten Massen. Zum anderen sind die als Edukte benötigten aminofunktionelle Silane durch

einfache und preisgünstige Verfahren zugänglich und toxikologisch weitgehend unbedenklich.

Nachteilig an den meisten bekannten und derzeit verwendeten Systemen ist jedoch deren nur mäßige Reaktivität gegenüber Feuchtigkeit, sowohl in Form von Luftfeuchtigkeit als auch in Form von - gegebenenfalls zugesetztem - Wasser. Um auch bei Raumtemperatur eine hinreichende Härtungsgeschwindigkeit zu erreichen, ist daher der Zusatz eines Katalysators unbedingt erforderlich. Das ist vor allem deshalb problematisch, da die in der Regel als Katalysatoren eingesetzten zinnorganischen Verbindungen toxikologisch bedenklich sind. Zudem enthalten die Zinnkatalysatoren oftmals auch noch Spuren hochtoxischer Tributylzinnderivate.

15 Besonders problematisch ist die relativ geringe Reaktivität der alkoxy silanterminierten Prepolymersysteme, wenn keine Methoxysilylterminierungen sondern die nochmals unreaktiveren Ethoxysilylterminierungen verwendet werden. Gerade 20 ethoxysilylterminierte Prepolymere wären jedoch in vielen Fällen besonders vorteilhaft, weil bei ihrer Aushärtung lediglich Ethanol als Spaltprodukt freigesetzt wird.

Um Probleme mit toxischen Zinnkatalysatoren zu vermeiden, wurde bereits nach zinnfreien Katalysatoren gesucht. Denkbar sind hier vor allem titan-haltige Katalysatoren, z.B. Titan-tetraisopropoxylat oder Bis-(acetylacetonato)-diisobutyttitanat, die beispielsweise beschrieben sind in EP 0 885 933. Allerdings besitzen diese Titankatalysatoren den Nachteil, daß sie nicht 30 gemeinsam mit zahlreichen stickstoffhaltigen Verbindungen eingesetzt werden können, da letztere hier als Katalysatorgifte wirken. Die Verwendung von stickstoffhaltigen Verbindungen, z.B. als Haftvermittler, wäre in vielen Fällen jedoch wünschenswert. Zudem dienen Stickstoffverbindungen, z.B. 35 Aminosilane, in vielen Fällen als Edukte bei der Herstellung der silanterminierten Prepolymere.

Einen großen Vorteil können daher alkooxysilanterminierte Prepolymersysteme darstellen, wie sie beispielsweise in DE 101 42 050, DE 101 39 132 beschrieben sind. Diese Prepolymere zeichnen sich dadurch aus, daß sie Alkooxysilylgruppen ent-  
5 halten, die nur durch einen Methylspacer von einem Stickstoff-atom mit einem freien Elektronenpaar getrennt sind. Dadurch besitzen diese Prepolymere eine extrem hohe Reaktivität gegenüber (Luft-) Feuchtigkeit, so daß sie zu Prepolymerab-  
10 mischungen verarbeitet werden können, die ohne metallhaltige Katalysatoren auskommen können, und dennoch bei Raumtemperatur mit z.T. extrem kurzen Klebfreizeiten bzw. mit sehr hoher Geschwindigkeit aushärten. Da diese Prepolymere somit über eine Aminfunktion in  $\alpha$ -Position zur Silylgruppe verfügen, werden sie auch als  $\alpha$ -alkooxysilanterminierte Prepolymere bezeichnet.

15

Diese  $\alpha$ -alkooxysilanterminierten Prepolymere werden typischer-  
weise durch eine Reaktion eines  $\alpha$ -Aminosilans, d.h. eines aminomethylfunktionellen Alkooxysilans, mit einem isocyanat-  
funktionellen Prepolymer oder einer isocyanatfunktionellen 20 Vorstufe des Prepolymers hergestellt. Gängige Beispiele für  $\alpha$ -  
Aminosilane sind N-Cyclohexylaminomethyl-trimethoxysilan, N-  
Ethylaminomethyl-trimethoxysilan, N-Cyclohexylaminomethyl-  
methyldimethoxysilan etc..

25 Ein entscheidender Nachteil dieser  $\alpha$ -alkooxysilanfunktionellen Systeme ist die nur mäßige Stabilität der für ihre Synthese benötigten  $\alpha$ -Aminosilane. Vergleichbar große Stabilitäts-  
probleme sind bei den herkömmlichen  $\gamma$ -Aminopropyl-alkooxysilanen unbekannt.

30

Deutlich wird diese Instabilität in Gegenwart von Alkohol oder Wasser. So wird beispielsweise Aminomethyl-trimethoxysilan in Gegenwart von Methanol innerhalb weniger Stunden quantitativ zu Tetramethoxysilan abgebaut. Mit Wasser reagiert es zu Tetra-  
35 hydroxysilan bzw. zu höheren Kondensationsprodukten dieses Silans. Entsprechend reagiert Aminomethyl-methyldimethoxysilan

mit Methanol zu Methyltrimethoxysilan und mit Wasser zu Methyltrihydroxysilan bzw. zu höheren Kondensationsprodukten dieses Silans. Etwas stabiler sind N-substituierte  $\alpha$ -Aminosilane, z.B. N-Cyclohexylaminomethyl-methyldimethoxysilan.

5 Doch in Gegenwart von Spuren von Katalysatoren oder basischen Verunreinigung wird auch dieses Silan innerhalb weniger Stunden in Gegenwart von Methanol quantitativ zu Methyltrimethoxysilan und mit Wasser zu Methyltrihydroxysilan abgebaut. Auch die übrigen N-substituierte  $\alpha$ -Aminosilane mit sekundärem 10 Stickstoffatom entsprechend des Standes der Technik zeigen dieselben Abbaureaktionen.

Aber auch in Abwesenheit von Methanol oder Wasser sind diese  $\alpha$ -Aminosilane nur mäßig stabil. So kann es vor allem bei erhöhten 15 Temperaturen und in Anwesenheit von Katalysatoren oder katalytisch wirksamen Verunreinigungen ebenfalls zu einer Zersetzung der  $\alpha$ -Silane kommen.

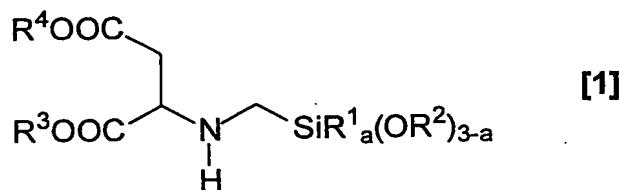
Lediglich  $\alpha$ -Aminosilane mit tertiärem Stickstoffatom sind 20 weitgehend stabil. Jedoch können diese ob der fehlenden NH-Funktion nicht mehr mit isocyanatfunktionellen Vorstufen zu  $\alpha$ -alkoxysilanfunktionellen Prepolymeren verarbeitet werden. Ebenfalls vergleichsweise stabil sind die verschiedenen jeweils 25 nur schwach basischen N-Phenylaminomethyl-Alkoxy silane. Doch auch diese sind für einen Einsatz in  $\alpha$ -silanterminierten Prepolymeren in der Regel ungeeignet, da sie mit den isocyanatfunktionellen Vorstufen der Prepolymere zu aromatisch substituierten Harnstoffeinheiten reagieren. Letztere sind 30 extrem labil gegenüber UV-Strahlung, da sie eine Photo-Fries-Umlagerung eingehen können, wobei sich Anilinderivate bilden, die in Gegenwart von Sauerstoff sehr schnell oxidiert werden. Dies führt innerhalb kürzester Zeit zu starken Verfärbungen der entsprechenden Massen.

35 Die nur mäßige Stabilität der  $\alpha$ -Aminosilane kann sich nachteilig auswirken, da diese sich auch unter den

Reaktionsbedingungen der Prepolymersynthese zumindest teilweise zersetzen können. Dies kann zu einer Verschlechterung der Prepolymereigenschaften führen.

5 Es bestand somit die Aufgabe, aminomethylfunktionelle Alkoxy silane mit einem sekundären Stickstoffatom und einer verbesserten Stabilität und damit hergestellte Prepolymere hoher Qualität bereitzustellen.

10 Gegenstand der Erfindung sind aminomethylfunktionelle Alkoxy silane (A1) der allgemeinen Formel [1]



15 wobei

$\text{R}^1$  einen gegebenenfalls halogensubstituierten Kohlenwasserstoffrest

$\text{R}^2$  einen Alkylrest mit 1-6 Kohlenstoffatomen oder einen  $\omega$ -Oxaalkyl-alkylrest mit insgesamt 2-10 Kohlenstoffatomen,

$\text{R}^3$  einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest

$\text{R}^4$  einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest und

a die Werte 0, 1 oder 2 bedeuten.

25 Der Erfindung liegt die Entdeckung zugrunde, daß sich die Silane (A1) durch eine deutlich erhöhte Stabilität auszeichnen. So zeigen beispielsweise methanolische Lösungen der Silane (10 Gew.-%) eine gegenüber herkömmlichen  $\alpha$ -Aminomethylsilanen wesentlich höhere Stabilitäten. D.h. die Silane zersetzen sich unter diesen Bedingungen deutlich langsamer, was sich u.a. in den wesentlich höheren Halbwertszeit dieser Silane zeigt. Der

NMR-spektroskopisch detektierte Zerfall der  $\alpha$ -Aminomethylsilane deutet auf eine Si-C-Spaltung hin.

Typische Halbwertszeiten für die Silane (A1) sind:

5 N-Methyl(dimethoxymethylsilyl)asparaginsäure-diethylester:

$t_{1/2}$  = 5 Wochen

N-Methyl(diethoxymethylsilyl)asparaginsäure-diethylester:

$t_{1/2}$  = 4 Wochen

N-Methyl(trimethoxysilyl)asparaginsäure-diethylester:

10  $t_{1/2}$  = 4 Wochen

Herkömmliche aminomethylfunktionelle Alkoxy silane mit primärer oder sekundärer Aminfunktion haben sich unter denselben Bedingungen bereits nach kurzer Zeit weitgehend zersetzt. Im 15 folgenden sind einige typische Halbwertszeiten herkömmlicher  $\alpha$ -Aminosilane aufgelistet:

Aminomethyl-methyldimethoxysilan:  $t_{1/2}$  = 6 h

Cyclohexylaminomethyl-methyldimethoxysilan:  $t_{1/2}$  = 1 Woche

Aminomethyl-trimethoxysilan:  $t_{1/2}$  = 19 h

20 Cyclohexylaminomethyl-trimethoxysilan:  $t_{1/2}$  = 3 Tage

i-Butylaminomethyl-trimethoxysilan:  $t_{1/2}$  = 1 Woche

Vorzugsweise weisen die Kohlenwasserstoffreste  $R^1$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  1 bis 20, insbesondere höchstens 10 Kohlenstoffatome auf.

25 Vorzugsweise sind die Kohlenwasserstoffreste  $R^1$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  unsubstituiert. Die Kohlenwasserstoffreste  $R^1$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  sind vorzugsweise Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Arylreste.

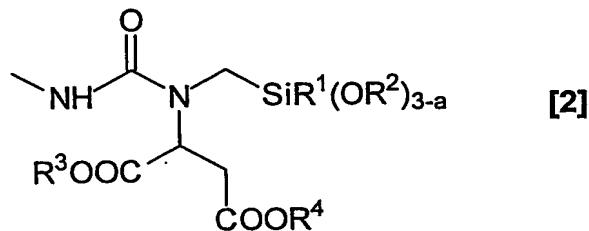
Als Reste  $R^1$  werden Methyl-, Ethyl- oder Phenylgruppen 30 bevorzugt. Bei den Resten  $R^2$  handelt es sich bevorzugt um Methyl- oder Ethylgruppen und als Reste  $R^3$  und  $R^4$  bevorzugt um Alkylreste mit 1-20 besonders bevorzugt mit 1-5 Kohlenstoffatomen, insbesondere um Methyl-, Ethyl-, oder Propylgruppen.

Die Silane (A1) werden bevorzugt durch die Reaktion der geeigneten Aminomethylalkoxysilane mit Maleinsäureestern hergestellt. Dies kann sowohl mit als auch ohne Katalysator erfolgen, bevorzugt wird die Reaktion aber ohne Katalysator durchgeführt. Die Reaktion kann sowohl in Substanz als auch in einem Lösungsmittel durchgeführt werden. Bevorzugt erfolgt die Reaktion jedoch in Substanz.

Ein weiterer möglicher Herstellungsweg der Silane (A1) ist die Umsetzung von D- oder L-Asparaginsäureestern oder deren 10 Racematen mit Chlormethylalkoxysilanen.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Prepolymeren (A) mit Endgruppen der allgemeinen Formel [2],

15



wobei  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  und  $a$  die bei der allgemeinen Formel [1] angegebenen Bedeutungen aufweisen,

bei dem Alkoxy silane (A1) der allgemeinen Formel [1]

- a) mit isocyanatterminiertem Prepolymer (A2) umgesetzt werden, oder
- b) mit NCO-Gruppen enthaltendem Precursor des Prepolymers (A) zu Endgruppen der allgemeinen Formel [2] enthaltendem Precursor umgesetzt werden, wobei der Endgruppen der allgemeinen Formel [2] enthaltende Precursor in weiteren Reaktionsschritten zu dem fertigen Prepolymer (A) umgesetzt wird.

Bevorzugt werden dabei die Mengenverhältnisse der einzelnen 30 Komponenten so gewählt, dass sämtliche in der Reaktionsmischung

vorhandene Isocyanatgruppen abreagieren. Die resultierenden Prepolymere (A) sind somit bevorzugt isocyanatfrei.

Gegenstand der Erfindung sind auch die Prepolymere (A).

5

Bei der Umsetzung der Silane (A1) zu silanterminierten Prepolymeren (A) werden diese bevorzugt mit isocyanatterminierten Prepolymeren (A2) umgesetzt. Letztere sind beispielsweise durch eine Reaktion eines oder mehrerer Polyole (A21) mit 10 einem Überschuß an Di- oder Polyisocyanaten (A22) zugänglich.

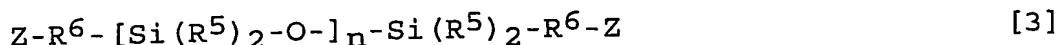
Selbstverständlich kann die Reihenfolge der Reaktionsschritte dabei auch umgekehrt werden, d.h. die Silane (A1) werden in einem ersten Reaktionsschritt mit einem Überschuß eines oder 15 mehrerer Di- oder Polyisocyanate (A22) umgesetzt und erst im zweiten Reaktionsschritt wird die Polyolkomponente (A21) zugegeben.

Als Polyole (A21) für die Herstellung der Prepolymere (A) 20 können prinzipiell sämtliche Polyole mit einem mittleren Molekulargewicht Mn von 1000 bis 25000 eingesetzt werden. Dabei kann es sich beispielsweise um hydroxylfunktionelle Polyether, Polyester, Polyacrylate und -methacrylate, Polycarbonate, Polystyrole, Polysiloxane, Polyamide, Polyvinylester, Polyvinylhydroxide oder Polyolefine wie z.B. Polyethylen, Polybutadien, Ethylen-Olefincopolymeren oder Styrol-Butadiencopolymeren handeln.

Bevorzugt werden Polyole (A21) mit einem Molekulargewicht Mn 30 von 2000 bis 25000, besonders bevorzugt von 4000 bis 20000 eingesetzt. Besonders geeignete Polyole (A21) sind aromatische und/oder aliphatische Polyesterpolyole und Polyetherpolyole, wie sie in der Literatur vielfach beschrieben sind. Die als Polyole (A21) eingesetzten Polyether und/oder Polyester können dabei sowohl linear als auch verzweigt sein, wobei jedoch unverzweigte, lineare Polyole bevorzugt werden. Zudem können Polyole (A21) auch Substituenten wie z.B. Halogenatome besitzen. Als Polyole (A21) werden insbesondere

Polypropylenglycole mit Massen Mn von 4000 bis 20000 bevorzugt, da diese auch bei hohen Kettenlängen vergleichsweise niedrige Viskositäten aufweisen.

5 Ebenso können als Polyole (A21) auch hydroxyalkyl- oder aminoalkylterminierte Polysiloxane der allgemeinen Formel [3]



10 eingesetzt werden, in der

$R^5$  einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Methylreste,

$R^6$  eine verzweigte oder unverzweigte Kohlenwasserstoffkette mit 1-12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt n-Propyl,

15  $n$  eine Zahl von 1 bis 3000, bevorzugt eine Zahl von 10 bis 1000,

$Z$  eine OH- oder  $NHR^7$ -Gruppe und

$R^7$  Wasserstoff, einen gegebenenfalls halogensubstituierten cyclischen, linearen oder verzweigten  $C_1$ - bis  $C_{18}$ -Alkyl- oder -Alkenylrest oder einen  $C_6$ - bis  $C_{18}$ -Arylrest bedeuten.

20

Selbstverständlich ist auch der Einsatz beliebiger Mischungen der verschiedenen Polyoltypen möglich.

25 In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung sind in der Polyolkomponente (A21) auch niedermolekulare Diole, wie z.B. Glycol, die verschiedenen Regioisomere des Propandiols, Butandiols, Pentandiols oder Hexandiols in der Polyolkomponente (A21) enthalten. Der Einsatz dieser niedermolekularen Diole führt dabei zu einer Steigerung der Urethangruppendichte im Prepolymer (A) und somit zu einer Verbesserung von mechanischen Eigenschaften der aus diesen Prepolymeren herstellbaren ausgehärteten Massen (M). Auch niedermolekulare Diaminoverbindungen oder Hydroxyalkylamine, z.B. 2-(Methylamino)-ethanol können in der Polyolkomponente enthalten sein.

30

35

Als Di- oder Polyisocyanate (A22) für die Herstellung der Prepolymere (A) können prinzipiell sämtliche gebräuchliche Isocyanate eingesetzt werden, wie sie in der Literatur vielfach beschrieben sind. Gängige Diisocyanate (A22) sind beispielsweise 5 Diisocyanatodiphenylmethan (MDI), sowohl in Form von rohem oder technischem MDI als auch in Form reiner 4,4' bzw. 2,4' Isomeren oder deren Mischungen, Tolyldiisocyanat (TDI) in Form seiner verschiedenen Regioisomere, Diisocyanatonaphthalin (NDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), perhydriertes MDI (H-MDI) oder auch von Hexamethylendiisocyanat (HDI). Beispiele für 10 Polyisocyanate (A22) sind polymeres MDI (P-MDI), Triphenylmethantriisocanat oder Isocyanurat- oder Biuret-triisocyanate. Sämtliche Di- und/oder Polyisocyanate (A22) können einzeln oder auch in Mischungen eingesetzt werden. Bevorzugt werden jedoch 15 ausschließlich Diisocyanate eingesetzt. Falls die UV-Stabilität der Prepolymere (A) oder der aus diesen Prepolymeren hergestellten ausgehärteten Materialien (M) auf Grund der jeweiligen Anwendung von Bedeutung ist, werden bevorzugt aliphatische Isocyanate als Komponente (A22) verwendet.

20 Die Herstellung der Prepolymere (A) kann als Eintopfreaktion durch ein einfaches Zusammengeben der beschriebenen Komponenten erfolgen, wobei gegebenenfalls noch ein Katalysator zugegeben und/oder bei erhöhter Temperatur gearbeitet werden kann. Ob der relativ hohen Exothermie dieser Reaktionen kann es dabei vorteilhaft sein, die einzelnen Komponenten sukzessive 25 zuzugeben, um die freiwerdende Wärmemenge besser kontrollieren zu können. Eine gesonderte Reinigung oder sonstige Aufarbeitung des Prepolymers (A) ist in der Regel nicht erforderlich.

30 Die Konzentrationen aller an sämtlichen Reaktionsschritten beteiligten Isocyanatgruppen und aller isocyanatreaktiven Gruppen sowie die Reaktionsbedingungen sind dabei bevorzugt so gewählt, daß im Laufe der Prepolymersynthese sämtliche 35 Isocyanatgruppen abreagieren. Das fertige Prepolymer (A) ist somit isocyanatfrei. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Konzentrationsverhältnisse sowie die Reaktionsbedingungen so gewählt, daß nahezu sämtliche

Kettenenden (> 80 % der Kettenenden, besonders bevorzugt > 90 % der Kettenenden) der Prepolymere (A) mit Alkoxyisilylgruppen der allgemeinen Formel [2] terminiert sind.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden NCO-terminierte Prepolymere (A2) mit einem Überschuß der erfindungsgemäßen Silane (A1) umgesetzt. Der Überschuß beträgt bevorzugt 20-400 %, besonders bevorzugt 50-200 %. Das überschüssige Silan kann dem Prepolymer zu jedem beliebigen 10 Zeitpunkt zugesetzt werden, bevorzugt wird der Silanüberschuß jedoch bereits während der Synthese der Prepolymere (A) zugegeben.

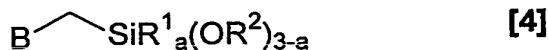
Die bei der Herstellung der Prepolymere (A) auftretenden 15 Reaktionen zwischen Isocyanatgruppen und isocyanatreaktiven Gruppen können gegebenenfalls durch einen Katalysator beschleunigt werden. Bevorzugt werden dabei dieselben Katalysatoren eingesetzt, die unten auch als Härtungskatalysatoren (C) aufgeführt sind. Gegebenenfalls ist 20 es sogar möglich, daß die Herstellung der Prepolymere (A) durch dieselben Katalysatoren katalysiert wird, die später bei der Aushärtung der fertigen Prepolymerabmischungen auch als Härtungskatalysator (C) dienen. Dies hat den Vorteil, daß der Härtungskatalysator (C) bereits in dem Prepolymer (A) enthalten 25 ist und bei der Compoundierung einer fertigen Prepolymerabmischung (M) nicht mehr gesondert zugegeben werden muß. Selbstverständlich können dabei anstelle eines Katalysators auch Kombinationen mehrerer Katalysatoren eingesetzt werden.

30 Die Prepolymere (A) werden bevorzugt mit weiteren Komponenten zu Mischungen (M) compoundiert. Um bei Raumtemperatur eine schnelle Aushärtung dieser Massen (M) zu erreichen, kann gegebenenfalls ein Härtungskatalysator (C) zugesetzt werden. Wie bereits erwähnt kommen hier u.a. die zu diesem Zwecke 35 üblicherweise verwendeten organischen Zinnverbindungen, wie z.B. Dibutylzinnndilaurat, Dioctylzinnndilaurat, Dibutylzinnndiacetylacetonat, Dibutylzinnndiacetat oder Dibutylzinnndioctoat etc., in Frage. Des weiteren können auch

Titanate, z.B. Titan(IV) isopropylat, Eisen(III)-Verbindungen, z.B. Eisen(III)-acetylacetonat, oder auch Amine, z.B. Triethylamin, Tributylamin, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en, 5 N,N-Bis-(N,N-dimethyl-2-aminoethyl)-methylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-Dimethylphenlyamin, N-Ethylmorpholinin etc., eingesetzt werden. Auch organische oder anorganische Brönstedsäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure oder Benzoylchlorid, Salzsäure, Phoshorsäure deren Mono- und/oder Diester, wie z.B. Butylphosphat, (Iso-) Propylphosphat, Dibutylphosphat etc., sind als Katalysatoren [C] geeignet. Daneben können hier aber auch zahlreiche weitere organische und anorganische Schwermetallverbindungen sowie organische und anorganische Lewissäuren oder -basen eingesetzt werden. Zudem kann die Vernetzungsgeschwindigkeit auch durch die Kombination verschiedener Katalysatoren bzw. von Katalysatoren mit verschiedenen Cokatalysatoren weiter gesteigert bzw. genau auf den jeweiligen Bedarf hin abgestimmt werden. Dabei werden Mischungen (M) bevorzugt, die 10 ausschließlich schwermetallfreie Katalysatoren (C) enthalten. 15 20

Der Einsatz von Prepolymeren (A) mit Silantermini der allgemeinen Formel [2] hat zudem den besonderen Vorteil, dass sich so auch Prepolymere (A) herstellen lassen, welche ausschließlich Ethoxysilylgruppen enthalten, d.h. Silylgruppen der allgemeinen Formel [2], in der  $R^2$  einen Ethylrest bedeutet. Diese Massen (M) sind gegenüber Feuchtigkeit so reaktiv, daß sie auch ohne Zinnkatalysatoren mit hinreichend hoher Geschwindigkeit aushärten, obgleich Ethoxysilylgruppen generell weniger 30 reaktiv sind als die entsprechenden Methoxysilylgruppen. So sind auch mit ethoxysilantermiinierten Polymeren (A) zinnfreie Systeme möglich. Derartige Polymerabmischungen (M), die ausschließlich ethoxysilantermiinierte Polymere (A) enthalten, besitzen den Vorteil, daß sie beim Härteten lediglich Ethanol als 35 Spaltprodukt freisetzen. Sie stellen eine bevorzugte Ausführungsform dieser Erfindung dar.

Die Prepolymere (A) werden bevorzugt in Abmischungen (M) eingesetzt, die zudem noch niedermolekulare Alkoxy silane (D) enthalten. Diese Alkoxy silane (D) können dabei mehrere Funktionen übernehmen. So können sie beispielsweise als 5 Wasserfänger dienen, d.h. sie sollen eventuell vorhandene Feuchtigkeitsspuren abfangen und so die Lagerstabilität der entsprechenden silanvernetzenden Massen (M) erhöhen. Selbstverständlich müssen diese zumindest eine vergleichbar hohe Reaktivität gegenüber Feuchtigkeitsspuren besitzen wie das 10 Prepolymer (A). Geeignet als Wasserfänger sind daher vor allen hochreaktive Alkoxy silane (D) der allgemeinen Formel [4]



15 wobei

B eine  $\text{OH}^-$ ,  $\text{OR}^7^-$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\text{SR}^7^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{NHR}^7^-$ ,  $\text{N}(\text{R}^7)_2$ -Gruppe bedeutet und  
15  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und a die bei der allgemeinen Formel [1] angegebenen Bedeutungen aufweisen. Ein besonders bevorzugter Wasserfänger 20 ist dabei das Carbamatosilan, bei dem B eine  $\text{R}^4\text{O}-\text{CO}-\text{NH}$ -Gruppe darstellt, wobei  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^7$  die vorstehenden Bedeutungen aufweisen.

Des weiteren können die niedermolekularen Alkoxy silane (D) auch 25 als Vernetzer und/oder Reaktivverdünner dienen. Zu diesem Zweck sind prinzipiell sämtliche Silane geeignet, die über reaktive Alkoxy silylgruppen verfügen, über die sie während der Aushärtung der Polymerabmischung (M) mit in das entstehende dreidimensionale Netzwerk eingebaut werden können. Die 30 Alkoxy silane (D) können dabei zu einer Steigerung der Netzwerk dichte und damit zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, z.B. der Reißfestigkeit, der ausgehärteten Masse (M) beitragen. Zudem können sie auch die Viskosität der entsprechenden Prepolymerabmischungen (M) senken. Als 35 Alkoxy silane (D) eignen sich in dieser Funktion beispielsweise Alkoxy methyltrialkoxy silane und Alkoxy methyl di-

alkoxyalkylsilane. Als Alkoxygruppen werden dabei Methoxy- und Ethoxygruppen bevorzugt. Zudem können auch die preisgünstigen Alkyltrimethoxysilane, wie Methyltrimethoxysilan sowie Vinyl- oder Phenyltrimethoxysilan, sowie deren Teilhydrolysate geeignet sein.

Auch können die niedermolekularen Alkoxysilane (D) als Haftvermittler dienen: Hier können vor allem Alkoxysilane eingesetzt werden, die über Aminofunktionen oder Epoxyfunktionen verfügen. Als Beispiele seien  $\gamma$ -Aminopropyltrialkoxysilane,  $\gamma$ -[N-Aminoethylamino]-propyltrialkoxysilane,  $\gamma$ -Glycidoxy-propyltrialkoxysilane sowie sämtliche Silane der allgemeinen Formel [4], bei denen B für eine stickstoffhaltige Gruppe steht, genannt.

Schließlich können die niedermolekularen Alkoxysilane (D) sogar als Härtungskatalysatoren oder -cokatalysatoren dienen. Zu diesem Zweck eignen sich vor allem sämtliche basischen Aminosilane, wie z.B. sämtliche Aminopropylsilane, N-Aminoethylaminopropylsilane sowie auch sämtliche Silane der allgemeinen Formel [4] soweit es sich bei B um eine stickstoffhaltige Gruppe handelt.

Die Alkoxysilane (D) können den Prepolymeren (A) zu jedem beliebigen Zeitpunkt zugegeben werden. Soweit sie über keine NCO-reaktiven Gruppen verfügen, können sie sogar bereits während der Synthese der Prepolymere (A) zugesetzt werden. Dabei können, bezogen auf 100 Gewichtsteile Prepolymer (A), bis zu 100 Gewichtsteile, vorzugsweise 1 bis 40 Gewichtsteile, eines niedermolekularen Alkoxysilanes (D) zugesetzt werden.

Des weiteren werden Abmischungen aus den alkoxysilantermierten Prepolymeren (A) üblicherweise Füllstoffe (E) zugegeben. Die Füllstoffe (E) führen dabei zu einer erheblichen Eigenschaftsverbesserung der resultierenden Abmischungen (M). Vor allem die Reißfestigkeit wie auch die Bruchdehnung können durch den Einsatz von geeigneten Füllstoffen erheblich gesteigert werden.

Als Füllstoffe (E) eignen sich dabei sämtliche Materialien, wie sie im Stand der Technik vielfach beschrieben sind. Beispiele für Füllstoffe sind nicht verstärkende Füllstoffe, also

5 Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von bis zu 50 m<sup>2</sup>/g, wie Quarz, Diatomeenerde, Calciumsilikat, Zirkoniumsilikat, Zeolithe, Calciumcarbonat, Metalloxidpulver, wie Aluminium-, Titan-, Eisen-, oder Zinkoxide bzw. deren Mischoxide, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Gips, Siliciumnitrid,

10 Siliciumcarbid, Bornitrid, Glas- und Kunststoffpulver; verstärkende Füllstoffe, also Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von mindestens 50 m<sup>2</sup>/g, wie pyrogen hergestellte Kieselsäure, gefällte Kieselsäure, Ruß, wie Furnace- und Acetylenruß und Silicium-Aluminium-Mischoxide großer BET-

15 Oberfläche; faserförmige Füllstoffe, wie Asbest sowie Kunststofffasern. Die genannten Füllstoffe können hydrophobiert sein, beispielsweise durch die Behandlung mit Organosilanen bzw. -siloxanen oder durch Verätherung von Hydroxylgruppen zu Alkoxygruppen. Es kann eine Art von Füllstoff, es kann auch ein

20 Gemisch von mindestens zwei Füllstoffen eingesetzt werden.

Die Füllstoffe (E) werden bevorzugt in einer Konzentration von 0-90 Gew.-% bezogen auf die fertige Abmischung (M) eingesetzt, wobei Konzentrationen von 30-70 Gew.-% besonders bevorzugt sind. In einer bevorzugten Anwendung werden Füllstoffkombinationen (E) eingesetzt, die neben Calciumcarbonat noch pyogene Kieselsäure und/oder Ruß enthalten.

Die Abmischungen (M) enthaltend die Prepolymere (A) können zudem auch noch geringe Mengen eines organischen Lösungsmittels (F) enthalten. Dieses Lösungsmittel dient dabei der Erniedrigung der Viskosität der unvernetzten Massen (M). Als Lösungsmittel (F) kommen prinzipiell sämtliche Lösungsmittel sowie Lösemittelmischungen in Betracht. Als Lösungsmittel (F) werden bevorzugt Verbindungen eingesetzt, die über ein Dipolmoment verfügen. Besonders bevorzugte Lösungsmittel verfügen über ein Heteroatom mit freien Elektronenpaaren, die Wasserstoffbrückenbindungen eingehen können. Bevorzugte

Beispiele für solche Lösungsmittel sind Ether wie z.B. *t*-Butylmethylether, Ester, wie z.B. Ethylacetat oder Butylacetat sowie Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, *n*- und *t*-Butanol. Die Lösungsmittel (F) werden bevorzugt in einer Konzentrationen von 5 0-20 Vol.-% bezogen auf die fertige Prepolymermischung (M) incl. aller Füllstoffe (E) eingesetzt, wobei Lösungsmittelkonzentrationen von 0-5 Vol.-% besonders bevorzugt sind.

Die Polymerabmischungen (M) können als weitere Komponenten an 10 sich bekannte Hilfsstoffe, wie von den Komponenten (D) abweichende Wasserfänger und/oder Reaktivverdünner sowie Haftvermittler, Weichmacher, Thixotropiermittel, Fungizide, Flammenschutzmittel, Pigmente etc. enthalten. Auch 15 Lichtschutzmittel, Antioxidantien, Radikalfänger sowie weitere Stabilisatoren können den Massen (M) zugesetzt werden. Zur Erzeugung der jeweils gewünschten Eigenschaftsprofile, sowohl der unvernetzten Polymerabmischungen (M) als auch der ausgehärteten Massen (M), sind derartige Zusätze bevorzugt.

20 Für die Polymerabmischungen (M) existieren zahlreiche verschiedene Anwendungen im Bereich der Kleb-, Dicht- und Fugendichtstoffe, Oberflächenbeschichtungen sowie auch bei der Herstellung von Formteilen. ie Polymerabmischungen (M) können dabei sowohl in reiner Form als auch in Form von Lösungen oder Dispersionen zum Einsatz kommen.

Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf. In allen Formeln ist das Siliciumatom vierwertig.

30 Soweit nicht anders angegeben sind alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, alle Drücke 0,10 MPa (abs.) und alle Temperaturen 20 °C.

35 Beispiel 1:  
Herstellung von *N*-Methyl(dimethoxymethylsilyl)asparaginsäure-diethylester:

In einem 250 mL Reaktionsgefäß mit Rühr- und Kühlmöglichkeit werden unter Stickstoff 67.6 g (0.50 mol) Aminomethyldimethoxymethylsilan vorgelegt. Zu dem Silan werden innerhalb von 3.5 h 86.1 g (0.50 mol) Maleinsäurediethylester getropft. Die Reaktionsmischung wird dabei auf 30°C gekühlt. Nach beendeter Zugabe wird noch 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Reaktionsgemisch fraktioniert destilliert. Man erhält 125.6 g (0.41 mol) *N*-Methyl(dimethoxymethylsilyl)-asparaginsäurediethylester als farblose Flüssigkeit (Sdp. 107°C/0.25 mbar).

### Beispiel 2:

#### Herstellung von *N*-Methyl(diethoxymethylsilyl)asparaginsäurediethylester:

In einem 250 mL Reaktionsgefäß mit Rühr- und Kühlmöglichkeit werden unter Stickstoff 81.6 g (0.50 mol) Aminomethyldiethoxymethylsilan vorgelegt. Zu dem Silan werden innerhalb von 3.5 h 86.1 g (0.50 mol) Maleinsäurediethylester getropft. Die Reaktionsmischung wird dabei auf 30°C gekühlt. Nach beendeter Zugabe wird noch 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Reaktionsgemisch fraktioniert destilliert. Man erhält 140.5 g (0.42 mol) *N*-Methyl(diethoxymethylsilyl)-asparaginsäurediethylester als farblose Flüssigkeit (Sdp. 109°C/0.28 mbar).

### Beispiel 3:

#### Herstellung von *N*-Methyl(trimethoxysilyl)asparaginsäurediethylester:

In einem 250 mL Reaktionsgefäß mit Rühr- und Kühlmöglichkeit werden unter Stickstoff 75.1 g (0.50 mol) Aminomethyltrimethoxysilan vorgelegt. Zu dem Silan werden innerhalb von 3.5 h 86.1 g (0.50 mol) Maleinsäurediethylester getropft. Die Reaktionsmischung wird dabei auf 30°C gekühlt. Nach beendeter Zugabe wird noch 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Reaktionsgemisch fraktioniert destilliert. Man erhält 145.5 g (0.45 mol) *N*-Methyl(trimethoxysilyl)-

asparaginsäurediethylester als farblose Flüssigkeit (Sdp. 134 °C/0.47 mbar).

5 Beispiel 4:

Bestimmung der Stabilität von  $\alpha$ -Aminosilanen in Gegenwart von Methanol.

Allgemeine Vorschrift: Das  $\alpha$ -Aminosilan wird in Methanol-D4 gelöst (10 Gew.-%). Die resultierende Lösung wird wiederholt  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch vermessen. Zur Bestimmung der Halbwertszeit (t<sub>1/2</sub>) des  $\alpha$ -Aminosilans werden die Integrale des Methylen-Spacers -HN-CH<sub>2</sub>-Si(O)R<sub>3</sub> im unzersetzten  $\alpha$ -Aminosilan ( $\delta$  ca. 2.2 ppm) sowie das Integral der als Zersetzungsprodukt (Spaltung der Si-C Bindung) erhaltenen Methylgruppe -NHCH<sub>2</sub>D ( $\delta$  ca. 2.4 ppm) herangezogen.

Halbwertszeit von N-Methyl(dimethoxymethylsilyl)asparaginsäure-diethylester (erfindungsgemäß) in Gegenwart von Methanol:

t<sub>1/2</sub> = 4 Wochen

20 Halbwertszeit von N-Methyl(diethoxymethylsilyl)asparaginsäure-diethylester (erfindungsgemäß) in Gegenwart von Methanol:

t<sub>1/2</sub> = 5 Wochen

25 Halbwertszeit von N-Methyl(trimethoxymethylsilyl)asparaginsäure-diethylester (erfindungsgemäß) in Gegenwart von Methanol:

t<sub>1/2</sub> = 5 Wochen

30 Halbwertszeit von Aminomethyl-methyldimethoxysilan (nicht erfindungsgemäß) in Gegenwart von Methanol:

t<sub>1/2</sub> = 6 h

Beispiel 5:

Herstellung eines Prepolymers (A):

In einem 250 ml Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl und Heizmöglichkeiten werden 152 g (16 mmol) eines Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 9500 g/mol (Acclaim® 12200 der Bayer AG) vorgelegt und 5 30 Minuten bei 80 °C im Vakuum entwässert. Anschließend wird die Heizung entfernt und unter Stickstoff 2,16 g (24 mmol) 1,4-Butandiol, 12,43 g (56 mmol) Isophorondiisocyanat und 80 mg Dibutylzinndilaurat (entspricht einem Zinngehalt von 100ppm) zugegeben. Es wird für 60 Minuten bei 80 °C gerührt. Das 10 erhaltene NCO-terminierte Polyurethanprepolymer wird danach auf 75 °C abgekühlt und mit 10,35 g (32 mmol) N- 15 Methyl(trimethoxymethylsilyl)asparaginsäure-diethylester: versetzt und 60 min bei 80 °C gerührt. In der resultierenden Prepolymermischung lassen sich IR-spektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr nachweisen.

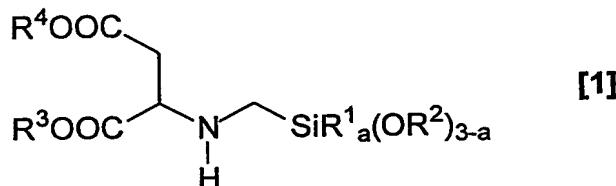
**Beispiel 6:****Herstellung eines Prepolymers (A):**

In einem 250 ml Reaktionsgefäß mit Rühr-, Kühl und 20 Heizmöglichkeiten werden 152 g (16 mmol) eines Polypropylenglykols mit einem mittleren Molekulargewicht von 9500 g/mol (Acclaim® 12200 der Bayer AG) vorgelegt und 30 Minuten bei 80 °C im Vakuum entwässert. Anschließend wird die Heizung entfernt und unter Stickstoff 2,16 g (24 mmol) 1,4- 25 Butandiol, 12,43 g (56 mmol) Isophorondiisocyanat und 80 mg Dibutylzinndilaurat (entspricht einem Zinngehalt von 100ppm) zugegeben. Es wird für 60 Minuten bei 80 °C gerührt. Das erhaltene NCO-terminierte Polyurethanprepolymer wird danach auf 75 °C abgekühlt und mit 20,7 g (64 mmol) N- 30 Methyl(trimethoxymethylsilyl)asparaginsäure-diethylester: versetzt und 60 min bei 80 °C gerührt. In der resultierenden Prepolymermischung lassen sich IR-spektroskopisch keine Isocyanatgruppen mehr nachweisen.

## Patentansprüche:

1. Aminomethylfunktionelle Alkoxy silane (A1) der allgemeinen Formel [1]

5



wobei

R<sup>1</sup> einen gegebenenfalls halogensubstituierten Kohlenwasserstoffrest

R<sup>2</sup> einen Alkylrest mit 1-6 Kohlenstoffatomen oder einen  $\omega$ -Oxaalkyl-alkylrest mit insgesamt 2-10 Kohlenstoffatomen,

R<sup>3</sup> einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest

R<sup>4</sup> einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest

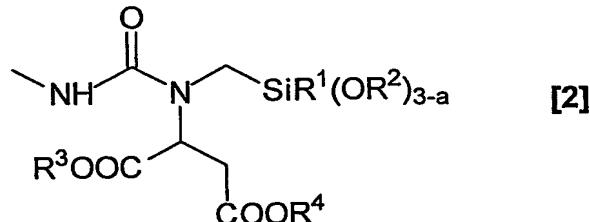
und

a die Werte 0, 1 oder 2 bedeuten.

10

2. Verfahren zur Herstellung von Prepolymeren (A) mit Endgruppen der allgemeinen Formel [2],

15

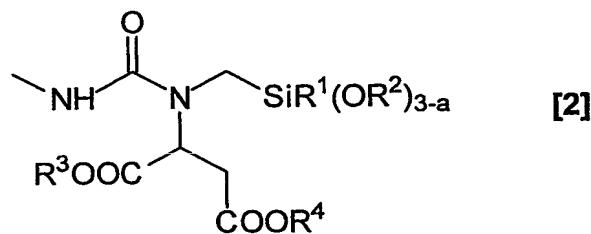


wobei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und a die bei der allgemeinen Formel [1] gemäss Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen, bei dem Alkoxy silane (A1) der allgemeinen Formel [1]

25 a) mit isocyanatterminiertem Prepolymer (A2) umgesetzt werden, oder

5 b) mit NCO-Gruppen enthaltendem Precursor des Prepolymers (A) zu Endgruppen der allgemeinen Formel [2] enthaltendem Precursor umgesetzt werden, wobei der Endgruppen der allgemeinen Formel [2] enthaltende Precursor in weiteren Reaktionsschritten zu dem fertigen Prepolymer (A) umgesetzt wird.

3. Prepolymere (A) mit Endgruppen der allgemeinen Formel [2],



wobei  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  und  $\text{a}$  die bei der allgemeinen Formel [1] gemäss Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

15 4. Prepolymere (A) nach Anspruch 3, welche isocyanatfrei sind.

5. Alkoxysilane (A1) nach Anspruch 1 und Prepolymere (A) nach Anspruch 3 und 4, bei denen  $\text{R}^2$  eine Ethylgruppe bedeutet.

20 6. Alkoxysilane (A1) nach Anspruch 1 und 5 und Prepolymere (A) nach Anspruch 3 bis 5, bei denen  $\text{R}^1$  Methyl-, Ethyl- oder Phenylgruppen sind.

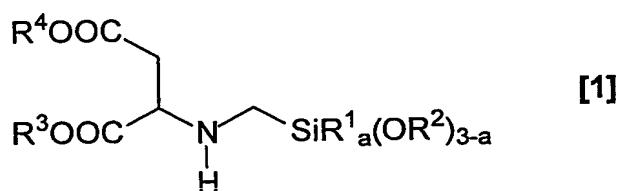
7. Massen (M) enthaltend die Prepolymere (A) nach Anspruch 3 bis 6.

**$\alpha$ -Alkoxy silane sowie ihre Anwendung in alkoxy silanterminierten  
Prepolymeren**

**Zusammenfassung**

5

Gegenstand der Erfindung sind aminomethylfunktionelle  
Alkoxy silane (A1) der allgemeinen Formel [1]



10

wobei

$\text{R}^1$  einen gegebenenfalls halogensubstituierten  
Kohlenwasserstoffrest

$\text{R}^2$  einen Alkylrest mit 1-6 Kohlenstoffatomen oder einen  $\omega$ -  
Oxaalkyl-alkylrest mit insgesamt 2-10 Kohlenstoffatomen,

$\text{R}^3$  einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest

$\text{R}^4$  einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest  
und

$\text{a}$  die Werte 0, 1 oder 2 bedeuten,  
aus diesen Silanen hergestellte Prepolymere sowie Massen  
enthaltend diese Prepolymere.